

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PATENT  
3313-1056P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: TSAI, Li-Duan et al. Conf.:  
Appl. No.: 10/712,045 Group: UNASSIGNED  
Filed: November 14, 2003 Examiner: UNASSIGNED  
For: MIXTURE SOLUTION FOR PREPARING A  
CONDUCTIVE POLYMER TO PRODUCE SOLID  
ELECTROLYTIC CAPACITORS

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

December 10, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
TAIWAN, R.O.C.	091136357	December 17, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

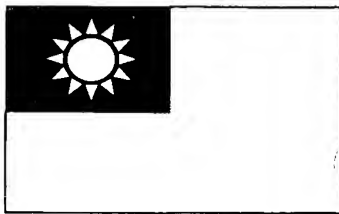
BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Joe McKinney Muncy #32,334

KM/asc  
3313-1056P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)



10/21/03  
TSAL, LI DUAN et al.  
Filed 11-14-03  
BSKB  
3313-10568

中華民國經濟部智慧財產局 (703) 205-8000

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 12 月 17 日  
Application Date

申請案號：091136357  
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院  
Applicant(s)

局長

Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 10 月 28 日  
Issue Date

發文字號：09221098380  
Serial No.

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

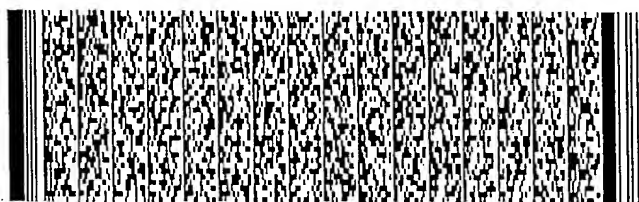
一、 發明名稱	中 文	製造固態電解電容器之配方及其製程
	英 文	
二、 發明人 (共2人)	姓 名 (中文)	1. 蔡麗端 2. 杜侑璋
	姓 名 (英文)	1. Li-Duan TSAI 2. Yi-Chang DU
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 ROC 2. 中華民國 ROC
	住居所 (中 文)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號 2. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號
	住居所 (英 文)	1. 2.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	名稱或 姓 名 (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE/ MATERIAL RESEARCH LABORATORIES
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 ROC
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1.
	代表人 (中文)	1. 翁政義
	代表人 (英文)	1.



四、中文發明摘要 (發明名稱：製造固態電解電容器之配方及其製程)

一種製造固態電解電容器之配方及其製程，係以導電性高分子作為固態電解電容器之電解質配方及電容器素子含浸此高分子電解質之製程，係採用高濃度氧化劑溶液，並於其中加入具有  $\text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{=N—}$  官能基之五元環或六元環化合物作為聚合反應延緩劑，以此氧化劑溶液與導電性高分子單體所組成之混合液具有室溫穩定性，並可使電容器素子在極少次的含浸此一混合液與聚合反應之後即能獲得足夠厚度的高分子電解質，達到簡化製程並獲得極佳的電容器特性；本發明所揭露的配方包含導電性高分子單體、摻雜劑以及由氧化劑、溶劑與具有  $\text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{=N—}$  官能基之五元環或六元環之聚合反應延緩劑所配製之高濃度氧化劑溶液，其透過聚合反應延緩劑使導電性高分子單體以及氧化劑溶液混合後在室溫環境下不會立刻發生聚合反應之特性，待此混合液被電容器素子充分含浸後，再以高於含浸溫度的條

陸、英文發明摘要 (發明名稱：)



四、中文發明摘要 (發明名稱：製造固態電解電容器之配方及其製程)

件進行導電性高分子聚合，以完成電容器素子含浸高分子電解質之製程。

伍、本案無代表圖

陸、英文發明摘要 (發明名稱：)



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



## 五、發明說明 (1)

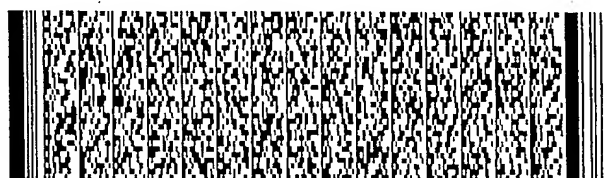
### 【發明所屬之技術領域】

一種製造固態電解電容器之導電性高分子電解質的配方及電容器素子含浸此一電解質之製程，特別是於高濃度之氧化劑溶液中加入是一種具有  $\text{—}\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N—}$  官能基之五元環或六元環之聚合反應延緩劑，製造固態電解電容器之配方及其製程。

### 【先前技術】

長期以來，電解電容器發展的一項主要課題係為提高電解質之導電度，以降低電容器的等效串聯電阻，達到高頻低阻抗並具高可靠度之特性。由於導電性高分子較傳統電解電容器所用的液態電解液或是固態有機半導體錯鹽，如TCNQ複合鹽，有更高的導電度，且具有適度的高溫絕緣化特性，因此導電性高分子成為現今電解電容器所使用之電解質的開發潮流。

Gerhard Hellwig, Stegen等人首先於美國專利4803596號揭露以化學氧化聚合法將導電性高分子作為電容器之電解質。其方法是將電容器正箔分別含浸導電性高分子單體及氧化劑溶液後，於適當條件下使導電性高分子單體聚合，如此反覆多次以累積足夠的導電性高分子電解質之厚度。由於此法之導電性高分子單體及氧化劑並未充分混合，因此反應性不均，且當正箔微孔被一液體沾附後，另一液體不易滲入微孔之中，故正箔的微孔中將無法獲得充分反應聚合的導電性高分子。而且當電容器素子或





## 五、發明說明 (2)

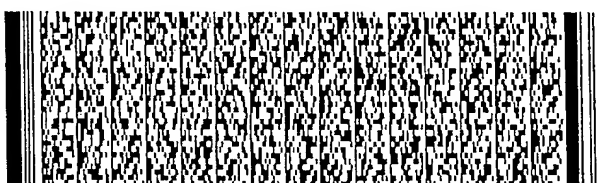
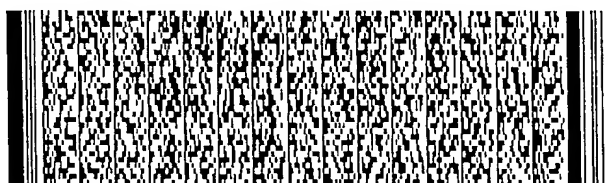
正極箔於氧化劑溶液與單體兩種液體反覆交錯的含浸過程中，單體與氧化劑溶液會彼此混合而污染。

基於上述的缺點，以化學氧化聚合法製作固態電解電容器之導電性高分子電解質的方法是將導電性高分子之單體、摻雜劑、氧化劑及溶劑混合後，將電容器素子含浸此一混合溶液。此時單體在氧化劑的作用下，於素子中進行聚合反應形成導電性高分子。由於導電性高分子是由導電性高分子單體及氧化劑所發生的化學氧化聚合反應所生成，因此一旦導電性高分子單體與氧化劑混合之後，如果沒有預先延緩化學反應的進行，便會立刻發生聚合反應，導致混合液的粘度上升，使得混合液無法滲入電容器素子之孔隙中。此外，由於氧化劑通常為固體，需溶於溶劑中方能使用。再者，電容器素子含浸單體及氧化劑混合溶液之含浸速度與混合液之粘度有關。混合液溶劑含量愈少，其粘度愈高，電容器素子含浸混合液的速度也將愈慢。此外，如果含浸液中的單體與氧化劑的濃度愈高，聚合速率愈快，更將縮短素子所能含浸混合液的含浸時間。因此為了提高單體與氧化劑之混合液的室溫穩定度，Friedrich Jonas 等人於美國專利4910645揭露，使用大量的溶劑稀釋導電性高分子單體，使單體濃度低於 10wt%，以降低單體與氧化劑混合溶液的室溫反應速率。結果素子一次含浸導電性高分子單體及氧化劑之混合溶液，經過聚合後只能得到少量的導電性高分子，其餘的部分則為殘餘之反應物與大量的溶劑所佔據，故此種製程需經過多達16次的含浸

### 五、發明說明 (3)

與聚合方能產生足夠的導電性高分子填滿電容器素子正負箔之間的空隙（如美國專利第6136176號）。因此以導電性高分子作為固態電解電容器的電解質具有製程繁複，製造成本高昂的缺點。

Philip M. Lessner 等人在美國專利6,056,899號揭露，以含有氧原子的特定低沸點有機化合物，如四氫（口夫）喃，與三價鐵之氧化劑混合形成錯合物，降低氧化劑之氧化力，使導電性高分子單體與氧化劑所組成之混合液能長時間穩定保存。待電容器素子含浸混合液後，於高溫環境驅走此一低沸點溶劑，促使氧化劑引發導電性高分子的聚合反應。由於此專利所揭露含氧原子之化合物，如四氫（口夫）喃作為聚合延緩劑，與三價鐵之氧化劑形成錯合物的能力微弱，需使用大量此類物質方能顯現此類物質穩定混合液的作用。該專利同時顯示與鐵具有較強錯合能力的物質，如（口比）啉（pyridine），會造成含鐵氧化劑之氧化力大幅下降而只能獲得聚合度極低且不具導電度之寡聚合導電性高分子，無法作為電容器之電解質。因此，該專利所揭露之錯合能力微弱的含氧原子之聚合延緩劑，雖可使導電性高分子單體及氧化劑混合液配方具有室溫穩定性並可獲得深入電容器素子微孔的導電性高分子，但是大量聚合延緩劑稀釋導電性高分子單體及氧化劑混合液的結果使得電容器素子仍需多次的含浸、聚合方能獲得足夠厚度的導電性高分子，無法改善導電性高分子固態電解電容器的製程繁複，製造成本高昂的缺點。



## 五、發明說明 (4)

### 【發明內容】

因此，如何提出一種減少固態電解電容器製作高分子電解質的含浸與聚合的製程次數，卻能夠達到相同厚度高分子電解質以及極佳電容器特性的製程方法及配方實在是固態電解電容器製程上的發展趨勢。

有鑑於此，本發明乃為解決上述問題而提出一種以導電性高分子作為固態電解電容器之電解質的配方及電容器素子含浸此一電解質的製程，主要的目的在於：減少固態電解電容器素子含浸高分子電解質之含浸與聚合之製程步驟並藉以產生極佳電容器特性之固態電解電容器。

所以為達上述目的，本發明所提出一種製造固態電解電容器之導電性高分子電解質之配方，包含：導電性高

分子單體、氧化劑、溶劑、以及具有  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{N—}$  官能基之五元環或六元環之聚合反應延緩劑；聚合反應延緩劑預先加入高濃度的氧化劑溶液中，致使氧化劑溶液與導電性高分子單體混合後在室溫環境下不會立刻發生聚合反應，在高於含浸溫度下方能進行導電性高分子單體之聚合反應。

另外，本發明所提之一種製造固態電解電容器的方法，包含下列步驟：提供由高濃度之氧化劑與導電性高分子單體所組成之混合溶液，此一混合溶液之成分包含：導

電性高分子單體、氧化劑、溶劑以及具有  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{N—}$  官能基之五元環或六元環之聚合反應延緩劑；聚合反應延緩劑預先



## 五、發明說明 (5)

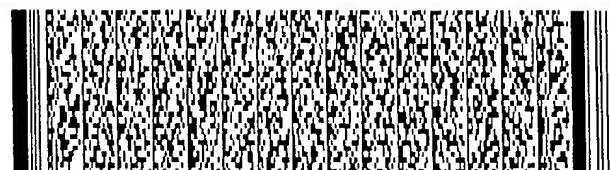
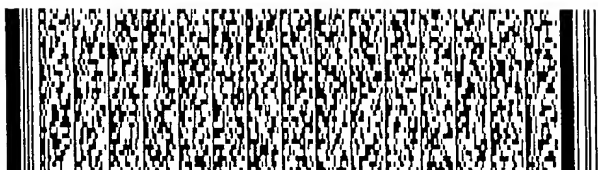
加入高濃度氧化劑溶液中，致使氧化劑溶液與導電性高分子單體混合後在室溫環境下不會立刻發生聚合反應，再將電容器素子於室溫環境下投入由氧化劑溶液與導電性高分子單體所混合之溶液進行含浸，最後將此含浸完成之電容器素子置於高溫環境藉以加速導電性高分子單體之聚合反應。

本發明製造固態電解電容器之導電性高分子電解質之配方及電容器素子含浸此一電解質之製程，可以有效減少含浸製程的次數，並且能達到更佳的電容器特性，進而有效縮短製造的程序，降低製作成本。

### 【實施方式】

本發明係為一種製造固態電解電容器之高分子電解質之配方及電容器素子含浸此一電解質之製程。

以下將以實施例說明本發明之具體可行性，請參閱「第1圖」；一般常見的商業化導電性高分子為聚苯胺 (polyaniline)、聚(口比)咯(polypyrrole)、聚(口塞)吩化合物(polythiophene)、聚苯基乙烯 (polyphenylvinylene)及此四種高分子之相關衍生物，如聚3,4 乙烯二氧(口塞)吩 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))。以聚3,4 乙烯二氧(口塞)吩 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 為例，其以甲苯磺酸鐵(ferric p-toluenesulfonate)為氧化劑的化學聚合可表示如「第1圖」所示，其中甲苯磺酸鐵經過氧化後所形成之甲苯磺酸(p-toluene sulfonic



##### 五、發明說明 (6)

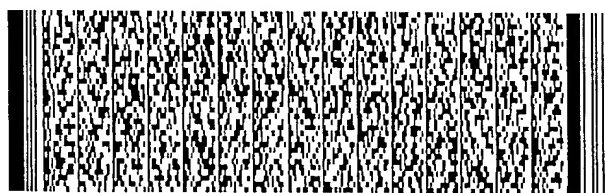
acid) 為此聚合物之摻雜劑。

由於含鐵之氧化劑多為固態(包含甲苯磺酸鐵)，需溶於溶劑中方能使用。本發明用於溶解氧化劑之溶劑可為醇、酮、水或者含有此三類任一種之混合溶劑。其中以甲醇、丙酮、水或者含有此三類任一種之混合溶劑具有最佳的溶解效果。為了提高單體與氧化劑溶液之混合液獲得導電性高分子的比例，氧化劑在與該溶劑所組成之溶液的濃度達50wt%以上可獲得最佳的效果。

除了甲苯磺酸鐵、十二苯磺酸鐵、有機磺酸鐵、過氯酸鐵以及氯化鐵等氧化劑，其還原物也可同時作為摻雜劑而不另需添加摻雜劑之外，其餘的氧化劑需另外使用摻雜劑使聚3,4-乙烯二氧(口塞)吩

(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 表現出高導電性質。常見的摻雜劑除了上述所提到的甲苯磺酸及氯化鐵以外，尚有氟化砷( $\text{AsF}_6^-$ )、氟化硼( $\text{BF}_4^-$ )、氟化磷( $\text{PF}_6^-$ )、碘(I)與單質子或多質子酸，如硫酸、磷酸、檸檬酸、鹽酸、過氯酸及上述酸根之鹽類以及相關衍生物如 polystyrene sulfonic acid (PSS) 及其鹽類。

導電性高分子單體的氧化聚合反應除了與單體的氧化電位高低有關之外亦受到氧化劑的氧化力所影響。以含三價鐵離子的氧化劑而言，這類氧化劑的三價鐵離子會與具有未共用電子對的特定分子形成錯合物而改變三價鐵離子氧化力，故此錯合鍵結愈強，氧化劑的氧化力愈低。



## 五、發明說明 (7)

本發明利用具有  $\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\text{N—}$  官能基之五元環或六元環之化合物藉由分子的未共用電子和氧化劑之三價鐵離子產生適度的錯合鍵結以降低含三價鐵離子之氧化劑的室溫氧化力，使單體與氧化劑之混合物能於室溫及低溶劑含量的系統中保持穩定，但於高溫環境中可使氧化劑氧化導電性高分子單體進行聚合。具有  $\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\text{N—}$  官能基之五元環的化合物與三價鐵離子的錯合能力遠大於含氧的化合物，因此只需少量具有  $\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\text{N—}$  官能基之五元環的化合物便可達到延緩含三價鐵離子之氧化劑在室溫之氧化能力；對含三價鐵離子之氧化劑，其具有  $\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\text{N—}$  官能基之六元環化合物具有更強錯合能力，因此藉由高濃度的氧化劑與少量具有  $\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\text{N—}$  官能基之五元環或六元環的聚合延緩劑所調配之單體與氧化劑混合液，其單體及氧化劑為主要成分，則此電容器素子不但有充分的含浸時間並可在有限次數的含浸下即可獲得足夠厚度的導電性高分子電解質，進而製作出特性極佳的導電性高分子固態電解電容器。

本發明係於氧化劑中添加具有  $\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\text{N—}$  官能基之五元環或六元環之聚合反應延緩劑，使氧化劑溶液與導電性高分子單體混合後在室溫環境下不會立刻發生聚合反應。待此混合液被電容器素子充分含浸後，在較高溫度下進行導電性高分子聚合。如此可確保高濃度的氧化劑溶液的室溫穩



#### 五、發明說明 (8)

定性，減少因為溶劑的稀釋效果導致電容器素子需經多道含浸聚合程序方能生成足夠厚度的導電性高分子電解質之缺點，並可確保電容器素子具有充足的含浸時間，可以生成性質均一且深入素子微孔的導電性高分子電解質。因此，電容器素子在極少次含浸混合液並進行聚合反應之後即可獲得足夠厚度的高分子電解質且獲致極佳的電容器特性。

本發明使用於常溫或略高於常溫環境下，具有適度延緩含三價鐵離子氧化劑之氧化能力，之含有官能基含五元環化合物如咪唑(imidazole)、二甲基咪唑(2-methylimidazole)、(口比)唑(pyrazole)、三氮唑(triazole)、(口比)啉(pyridine)及-1,2-雙氮(口井)(pyridazine)及其衍生物，作為導電性高分子單體的聚合延緩劑以穩定導電性高分子單體與氧化劑之混合液；由於咪唑(imidazole)、二甲基咪唑(2-methylimidazole)、(口比)唑(pyrazole)、三氮唑(triazole)及其衍生物與鐵離子的錯合能力遠大於含氧的化合物，因此只需少量咪唑(imidazole)、二甲基咪唑(2-methylimidazole)、(口比)唑(pyrazole)、三氮唑(triazole)或其衍生物之任何一種化合物便可達到延緩含鐵氧化劑的室溫氧化能力。藉由添加對含鐵之氧化劑具有更強錯合能力之具有 $\text{—}\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N—}$ 官能基之六元環化合物如(口比)啉(pyridine)、1,2-雙氮(口井)(pyridazine)或1,



## 五、發明說明 (9)

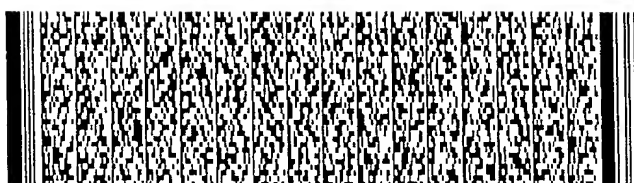
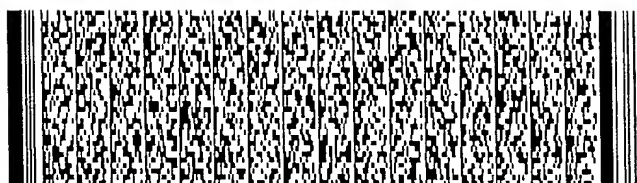
2-diazine) 及其衍生物得到高穩定之高導電度導電性高分子電解質。因此藉由高濃度的氧化劑與少量的聚合延緩劑所調配之單體與氧化劑混合液，單體及氧化劑為主要成分，則電容器素子不但有充分的含浸時間並可在極少次的含浸下即可獲得足夠厚度的導電性高分子電解質，進而製作出特性極佳的導電性高分子固態電解電容器。

以下將詳述可達成本發明目的之具體技術手段：

### 【實施例一】

將「第2圖」所列之甲苯磺酸鐵、甲醇溶解後與聚合反應延緩劑依表中六組比例配製後，加入3,4-乙烯二氧(口塞)吩(3,4-ethylenedioxythiophene) (簡稱EDT) 單體，於室溫(25°C)下測定六組混合溶液之比粘度隨時間之變化率，以比較不同聚合反應延緩劑所組成之混合溶液之長時間穩定性。其結果如「第3圖」所示。

從「第3圖」的結果顯示，不加任何聚合延緩劑的氧化劑溶液和單體一經混合，混合液的比粘度迅速上升，顯示聚合反應快速進行。在這樣快速的粘度變化下，電容器素子將沒有充足的時間含浸此混合液。含有四氫(口夫)喃(THF)的氧化劑溶液雖然可適度延緩混合液中單體的聚合反應，但是和同樣作為延緩劑的咪唑(imidazole)、二甲基咪唑(2-methylimidazole)、三氮唑(triazole)與(口比)啉(pyridine)相較，四氫(口夫)喃的使用量較此四種延緩劑高出許多，但延緩效果卻不如此四種延緩劑。





## 五、發明說明 (10)

### 【實施例二】

以36V電化學電解反應所形成之氧化鋁介電層之正極鋁箔與電化學腐蝕之高表面積負極鋁箔彼此以馬尼拉紙 (Manila paper) 作為隔離紙捲繞成電容器素子。此素子經過有機酸水溶液再化成，修補破損之氧化鋁介電層之後，以第2圖第三組所列之混合液組成之甲苯磺酸鐵、甲醇溶解後與imidazole混合後，加入EDT單體混合，再以上述之電容器素子含浸此一混合溶液。此一含浸混合溶液之電容器素子於100°C反應10分鐘。如此反覆含浸及反應共計二次後，以甲醇清洗並在100°C的溫度下烘乾。此電容素子套入鋁殼，以橡膠蓋封口，最後進行充電老化修補電容器之漏電，完成此一電容器製作。此實施例所製作之電容器特性如「第4圖」所示。

### 【實施例三】

以「第2圖」所列之第四組所列之混合液組成之甲苯磺酸鐵以甲醇溶解後與2-methylimidazole混合，再加入EDT單體混合，再以規格如實施例二之再化成後素子含浸此一混合溶液。此一含浸混合溶液之電容器素子於100°C反應10分鐘。如此反覆含浸及反應共計二次後，以甲醇清洗並在100°C的溫度下烘乾。此電容素子套入鋁殼，以橡膠蓋封口，最後進行充電老化修補電容器之漏電，完成此一電容器製作。此實施例所製作之電容器特性如「第4圖」所示。

### 【實施例四】



## 五、發明說明 (11)

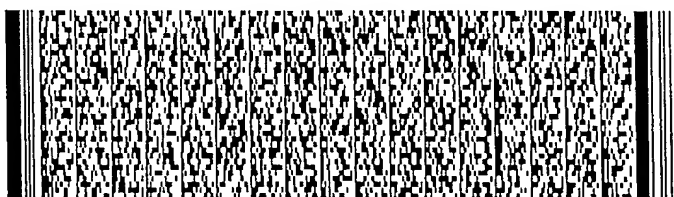
以「第2圖」所列之第五組所列之混合液組成之甲苯磺酸鐵以甲醇溶解後與1,2,4-triazole混合，再加入EDT單體混合，再以規格如實施例二之再化成後之素子含浸於此一混合溶液中，此一含浸混合溶液之電容器素子於100°C反應10分鐘，進行如此反覆含浸及反應共計二次後，再以甲醇清洗並在100°C的溫度下烘乾；最後將此電容素子套入鋁殼，以橡膠蓋封口，進行充電老化修補電容器之漏電，完成此電容器製作。此實施例所製作之電容器特性如「第4圖」所示。

### 【實施例五】

以「第2圖」所列之第六組混合液所組成之甲苯磺酸鐵以甲醇溶解後與pyridine混合，再加入EDT單體混合，再以規格如實施例二之再化成後素子含浸此一混合溶液。此一含浸混合溶液之電容器素子於100°C反應10分鐘，進行如此反覆含浸及反應共計二次後，再以甲醇清洗並在100°C的溫度下烘乾；最後將此電容素子套入鋁殼，以橡膠蓋封口，進行充電老化修補電容器之漏電，完成此電容器製作。此實施例所製作之電容器特性如「第4圖」所示。

### 【比較例一】

以第2圖所列之第二組混合液組成之甲苯磺酸鐵以甲醇溶解後與四氫(口夫)喃混合，再加入EDT單體混合，以規格如實施例二之再化成後素子含浸此一混合溶液。此一含浸混合溶液之電容器素子於100°C反應10分鐘。如此反



#### 五、發明說明 (12)

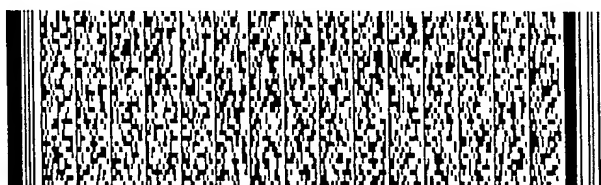
覆含浸及反應共計二次後，以甲醇清洗並在 $100^{\circ}\text{C}$ 的溫度下烘乾。此電容素子套入鋁殼，以橡膠蓋封口，最後進行充電老化修補電容器之漏電，完成此一電容器製作。此比較例所製作之電容器特性如「第4圖」所示。由於混合液中含有大量的四氫(口夫)喃，使得電容器每次含浸的氧化劑、單體混合液所能獲得的導電性高分子較前述各實施例為少，故在固定的含浸次數下，以此種混合液所含浸之電容器素子所獲得導電性高分子電解質無法填滿整個電容器素子之空隙，因此特性較前述各實施例為差。

#### 【比較例二】

本比較例之甲苯磺酸鐵、甲醇與EDT單體之用量如第2圖所列之第六組混合液組成所示，惟(口比)啖(pyridine)之用量提高為 $0.266\text{g}$ 。再以規格如實施例二之再化成後素子含浸此一混合溶液，隨後於 $100^{\circ}\text{C}$ 反應10分鐘，結果素子所吸收之混合液經反應後呈現深棕色膠狀液體，且測量不到任何電容量。由於混合液中含有的(口比)啖

(pyridine)較實施例五為多，使得氧化劑的延緩效果更強。因為氧化劑的氧化力不足，使得混合液中的單體無法聚合成具導電性的高分子。

以上所述者，僅為本創作其中的較佳實施例而已，並非用來限定本創作的實施範圍；即凡依本創作申請專利範圍所作的均等變化與修飾，皆為本創作專利範圍所涵蓋。



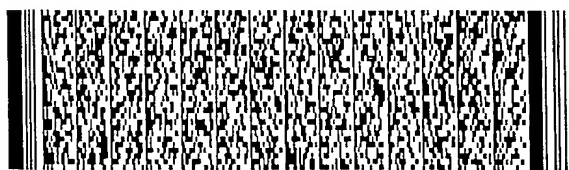
#### 圖式簡單說明

第1圖係本發明所提之3,4-乙烯二氧(口塞)吩  
(3,4-ethylenedioxythiophene)導電性高分子單體，以甲苯  
磺酸鐵為氧化劑的化學聚合；

附件1係本發明所提之不同反應物、氧化劑、聚合反應延緩  
劑與溶劑之組成(wt)表示圖；

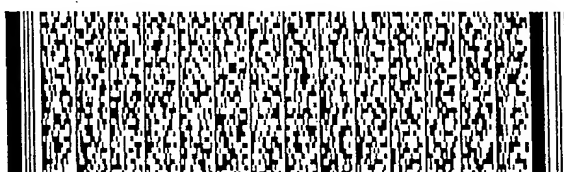
附件2係本發明所提之不同聚合延緩劑所組成之導電性高分  
子單體與氧化劑之混合溶液於室溫下不同時間的粘度變化  
圖；及

附件3係本發明所提之實施例及比較例所製作之電容器特性  
表示圖。



## 六、申請專利範圍

1. 一種製造固態電解電容器之配方，係預先混合下列成分成為一混合溶液，待電容器素子投入後進行含浸，藉以製造固態電解電容器，其中該成分包含：  
一導電性高分子單體、一氧化劑、一溶劑、以及一具有 $-\text{C}=\text{N}-$ 官能基之五元環或六元環化合物之聚合反應延緩劑；其中該聚合反應延緩劑致使該氧化劑與該導電性高分子單體混合後在室溫環境下不會立刻發生聚合反應，待此混合液被電容器素子充分含浸後，在高於含浸溫度下進行導電性高分子聚合。
2. 如申請專利範圍第1項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該導電性高分子單體係選自一(口塞)吩(thiophene)、一(口比)咯(pyrrole)、苯基乙烯(phenylvinylene)以及一苯胺(Aniline)之組成群組中之一個，或其衍生物或其任意之組合。
3. 如申請專利範圍第2項所述之導電性高分子單體可為3,4-乙烯二氧(口塞)吩(3,4-ethylenedioxythiophene)。
4. 如申請專利範圍第1項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該氧化劑係選自含有一三價鐵化合物。
5. 如申請專利範圍第4項所述之三價鐵化合物係可自甲苯磺酸鐵、十二苯磺酸鐵、有機磺酸鐵、過氯酸鐵及氯化鐵之組成群組中之一個。



#### 六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第1項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該聚合反應延緩劑係選自一咪唑(imidazole)、一二甲基咪唑(2-methylimidazole)、一(口比)唑(pyrazole)、一三氮唑(triazole)、(口比)啉(pyridine)及一1,2-雙氮(口井)(pyridazine)之組成群組中之一個，或其衍生物或其任意之組合。
7. 如申請專利範圍第1項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該溶劑係選自醇類、酮類以及水所組成之群組組合中之一個或者其任意之組合。
8. 如申請專利範圍第7項所述之溶劑可為甲醇、異丙醇、丙酮以及水所組成之群組組合中之一個或者其任意之組合。
9. 如申請專利範圍第1項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該氧化劑與溶劑所組成之氧化劑溶液濃度高於50wt%。
10. 如申請專利範圍第1項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該聚合反應延緩劑與氧化劑之莫耳比例介於0.1~2.0。
11. 一種製造固態電解電容器之配方，係預先混合下列成分成為一混合溶液，待電容器素子投入後進行含浸，其中該成分包含：  
一導電性高分子單體、一氧化劑、一溶劑、一摻

## 六、申請專利範圍

雜劑以及一具有  $\text{—}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{=N—}$  官能基之五元環或六元環化合物之聚合反應延緩劑；其中該聚合反應延緩劑致使該氧化劑與該導電性高分子單體混合後在室溫環境下不會立刻發生聚合反應，待此混合液被電容器素子充分含浸後，在較高溫度下進行導電性高分子聚合。

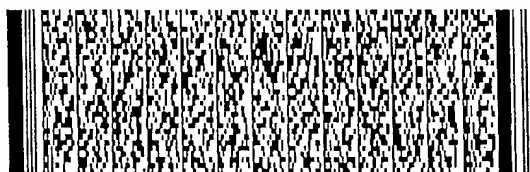
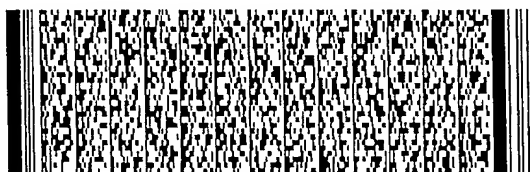
12. 如申請專利範圍第11項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該導電性高分子單體係選自一(口塞)吩(thiophene)、一(口比)咯(pyrrole)、一苯基乙烯(phenylvinylene)以及一苯胺(Aniline)之組成群組中之一個，或其衍生物或者其任意組合。
13. 如申請專利範圍第12項所述之導電性高分子單體可為3,4-乙烯二氧(口塞)吩(3,4-ethylenedioxythiophene)。
14. 如申請專利範圍第11項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該氧化劑係選自含有一三價鐵化合物。
15. 如申請專利範圍第14項所述之三價鐵化合物可為甲苯磺酸鐵、十二苯磺酸鐵、有機磺酸鐵、過氯酸鐵、氯化鐵、硫酸鐵及硝酸鐵之組成群組中之一個。
16. 如申請專利範圍第11項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該摻雜劑可選自甲苯磺酸(toluenesulfonic acid)、十二苯磺酸、有機磺酸、氯化鐵( $\text{FeCl}_3$ )、氟化砷( $\text{AsF}_6^-$ )、氟化硼( $\text{BF}_4^-$ )、氟

六、申請專利範圍

化磷(PF<sub>6</sub>-)、碘(I)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、檸檬酸(H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O)、鹽酸(HCl)、過氯酸(HClO

4)、上述酸根之鹽類以及其相關衍生物之組成群組中一個。

17. 如申請專利範圍第11項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該聚合反應延緩劑係選自一咪唑(imidazole)、一二甲基咪唑(2-methylimidazole)、一(口比)唑(pyrazole)、一三氮唑(triazole)、(口比)啉(pyridine)及一1,2-雙氮(口井)(pyridazine)之組成群組中之一個，或其衍生物或其任意之組合。
18. 如申請專利範圍第11項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該溶劑係選自一醇類、一酮類以及水所組成之群組組合中之一個或者其任意之組合。
19. 如申請專利範圍第18項所述之溶劑可為甲醇、異丙醇、丙酮以及水所組成之群組組合中之一個或者其任意之組合。
20. 如申請專利範圍第11項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該氧化劑與溶劑所組成之氧化劑溶液之濃度高於50wt%。
21. 如申請專利範圍第11項所述之製造固態電解電容器之配方，其中該聚合反應延緩劑與氧化劑之莫耳比例介於0.1~2.0。
22. 一種製造固態電解電容器之製程，其中該製程包含下



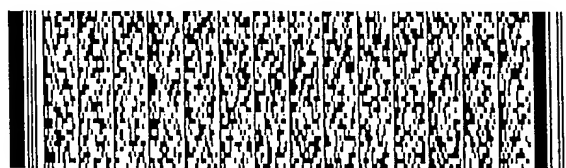
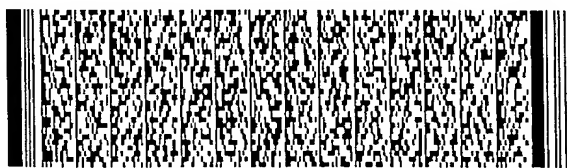


## 六、申請專利範圍

### 列步驟：

提供一混合溶液，該混合溶液之成分包含：一導電性高分子單體、一氧化劑、一溶劑、以及一具有  $-\text{C}=\text{N}-$  官能基之五元環或六元環化合物聚合反應延緩劑；其中該聚合反應延緩劑致使該氧化劑與該導電性高分子單體混合後在室溫環境下不會立刻發生聚合反應；  
一電容器素子於室溫環境下投入該混合溶液進行含浸；及  
提高該混合溶液之溫度以加速該導電性高分子單體之聚合反應以完成含浸的作業。

23. 如申請專利範圍第22項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該導電性高分子單體係選自一(口塞)吩(thiophene)、一(口比)咯(pyrrole)、苯基乙烯(phenylvinylene)以及一苯胺(Aniline)之組成群組中之一個，或其衍生物或者其任意組合。
24. 如申請專利範圍第23項所述之導電性高分子單體可為3,4-乙烯二氧(口塞)吩(3,4-ethylenedioxythiophene)。
25. 如申請專利範圍第22項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該氧化劑係選自含有一三價鐵化合物。
26. 如申請專利範圍第25項所述之氧化劑可為甲苯磺酸鐵、十二苯磺酸鐵、有機磺酸鐵、過氯酸鐵或氯化鐵。

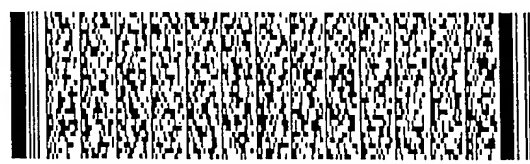
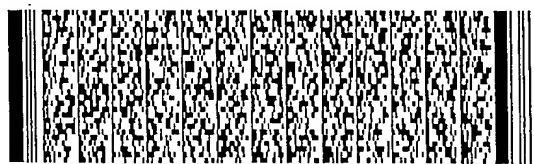


## 六、申請專利範圍

之群組組合中之一個。

27. 如申請專利範圍第22項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該聚合反應延緩劑係選自一咪唑(imidazole)、一二甲基咪唑(2-methylimidazole)、一唑(pyrazole)、一三氮唑(triazole)及一1,2-雙氮(口井)(pyridazine)之組成群組中之一個，或其衍生物或其任一組合。
28. 如申請專利範圍第22項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該溶劑係選自一醇類、一酮類以及水所組成之群組組合中之一個或者其任意之組合。
29. 如申請專利範圍第28項所述之溶劑可為甲醇、異丙醇、丙酮以及水所組成之群組組合中之一個或者其任意之組合。
30. 如申請專利範圍第22項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該氧化劑與溶劑所組成之氧化劑溶液之濃度高於50wt%。
31. 如申請專利範圍第22項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該聚合反應延緩劑與氧化劑之莫耳比例介於0.1~2.0。
32. 一種製造固態電解電容器之製程，其中該步驟流程包含：

提供一混合溶液，該混合溶液之成分包含：一導電性高分子單體、一氧化劑、一摻雜劑、一溶



## 六、申請專利範圍

劑、以及一具有  $\text{—}\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N—}$  官能基之五元環或六元環化合物聚合反應延緩劑；其中該聚合反應延緩劑致使該氧化劑與該導電性高分子單體混合後在室溫環境下不會立刻發生聚合反應；將一電容器素子於室溫環境下投入該混合溶液進行含浸；及

提高該混合溶液之溫度藉以加速該導電性高分子單體之聚合反應以完成含浸的作業。

33. 如申請專利範圍第32項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該導電性高分子單體係選自一(口塞)吩(thiophene)、一(口比)咯(pyrrole)、苯基乙烯(phenylvinylene)以及一苯胺(Aniline)之組成群組中之一個，或其衍生物或者其任意之組合。
34. 如申請專利範圍第33項所述之導電性高分子單體可為3,4-乙烯二氧(口塞)吩(3,4-ethylenedioxythiophene)。
35. 如申請專利範圍第32項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該氧化劑係選自含有一三價鐵化合物。
36. 如申請專利範圍第35項所述之三價鐵化合物可為甲苯磺酸鐵、十二苯磺酸鐵、有機磺酸鐵、過氯酸鐵、氯化鐵、硫酸鐵、硝酸鐵其中之一個或其任意之組合。
37. 如申請專利範圍第32項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該摻雜劑可選自甲苯磺酸

六、申請專利範圍

(toluenesulfonic acid)、十二苯磺酸鐵、有機磺酸鐵、氯化鐵( $\text{FeCl}_3$ )、氟化砷( $\text{AsF}_6^-$ )、氟化硼( $\text{BF}_4^-$ )、氟化磷( $\text{PF}_6^-$ )、碘(I)、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、檸檬酸( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、鹽酸( $\text{HCl}$ )、過氯酸( $\text{HClO}_4$ )、上述酸根之鹽類以及其相關衍生物之組成群組中之一個或其任意之組合。

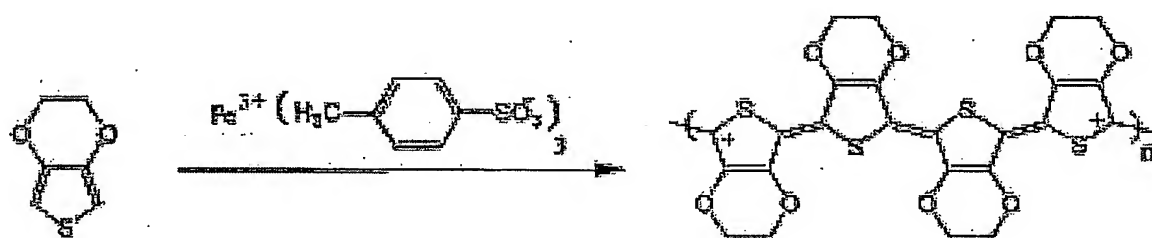
38. 如申請專利範圍第32項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該聚合反應延緩劑係選自一咪唑(imidazole)、一二甲基咪唑(2-methylimidazole)、一(口比)唑(pyrazole)、一三氮唑(triazole)、(口比)啉(pyridine)及一1,2-雙氮(口井)(pyridazine)之組成群組中之一個，或者其衍生物或者其任意之組合。
39. 如申請專利範圍第32項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該溶劑係選自一醇類、一酮類以及水所組成之群組組合中之一個或者其任意之組合。
40. 如申請專利範圍第39項所述之溶劑可為甲醇、異丙醇、丙酮以及水所組成之組成組合中之一個或者其任意之組合。
41. 如申請專利範圍第32項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該氧化劑與溶劑所組成之氧化劑溶液之濃度高於50wt%。
42. 如申請專利範圍第32項所述之製造固態電解電容器之製程，其中該聚合反應延緩劑與氧化劑之莫耳比例介



六、申請專利範圍

於 0.1~2.0 。





第1圖

第 1/26 頁



第 2/26 頁



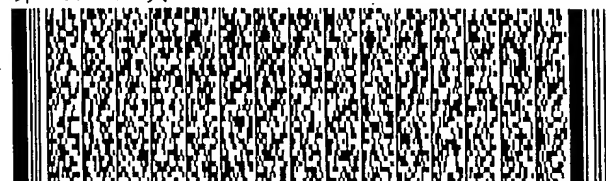
第 3/26 頁



第 4/26 頁



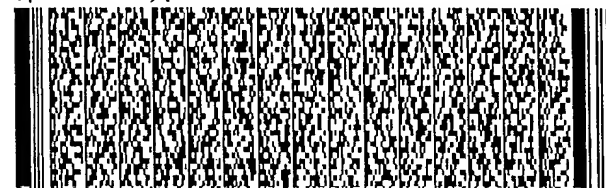
第 5/26 頁



第 5/26 頁



第 6/26 頁



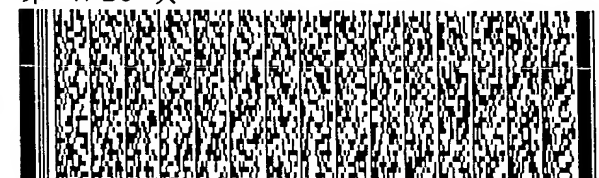
第 6/26 頁



第 7/26 頁



第 7/26 頁



第 8/26 頁



第 8/26 頁



第 9/26 頁



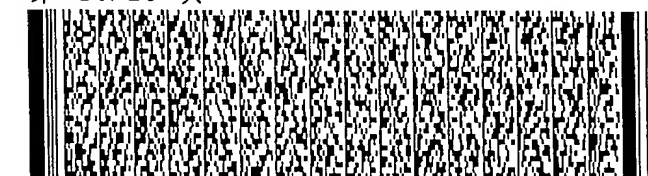
第 9/26 頁



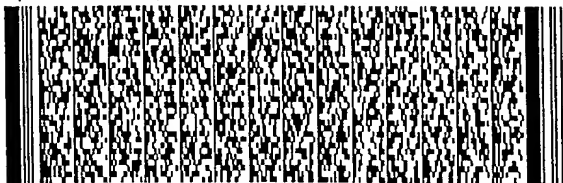
第 10/26 頁



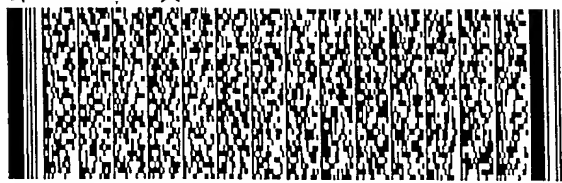
第 10/26 頁



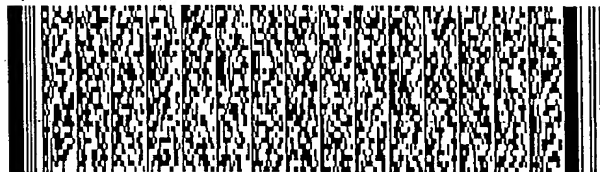
第 11/26 頁



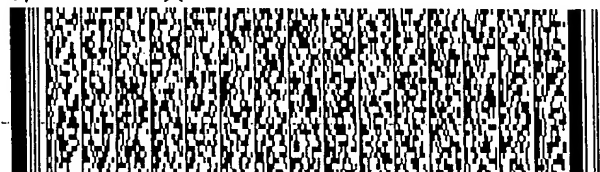
第 11/26 頁



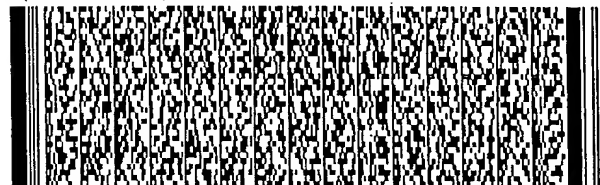
第 12/26 頁



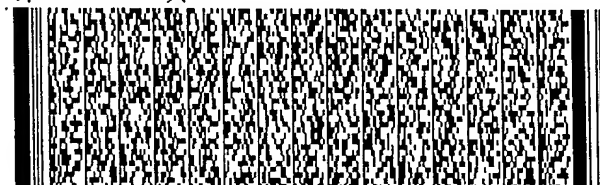
第 12/26 頁



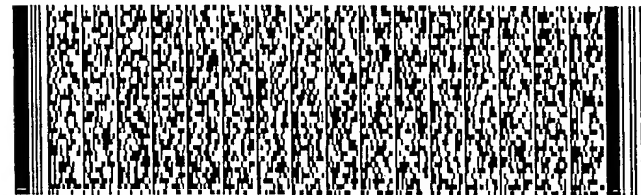
第 13/26 頁



第 13/26 頁



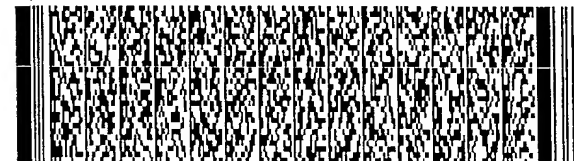
第 14/26 頁



第 15/26 頁



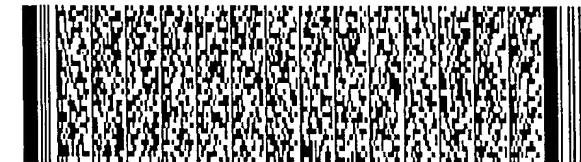
第 15/26 頁



第 16/26 頁



第 17/26 頁



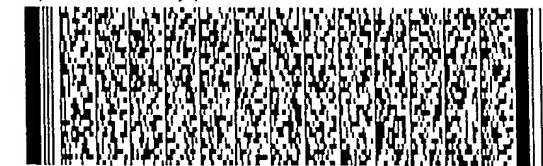
第 18/26 頁



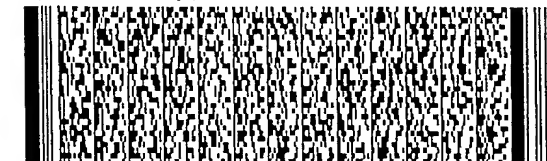
第 18/26 頁



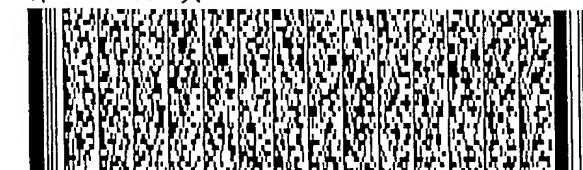
第 19/26 頁



第 19/26 頁



第 20/26 頁

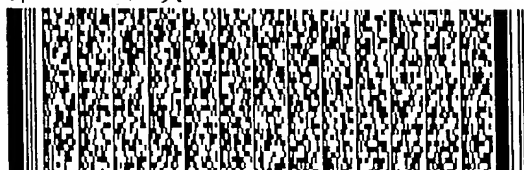




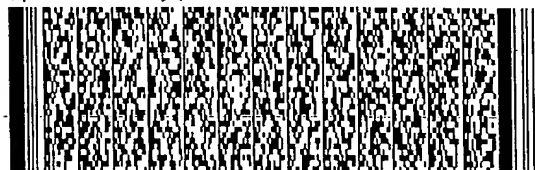
第 20/26 頁



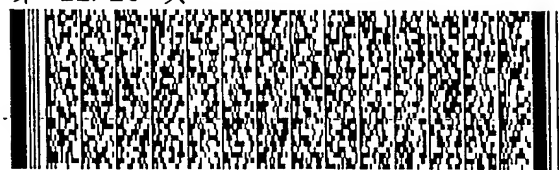
第 21/26 頁



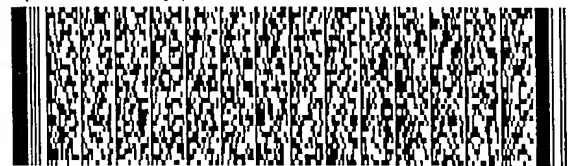
第 21/26 頁



第 22/26 頁



第 22/26 頁



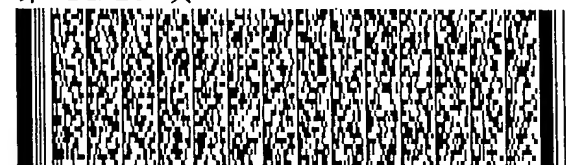
第 23/26 頁



第 23/26 頁



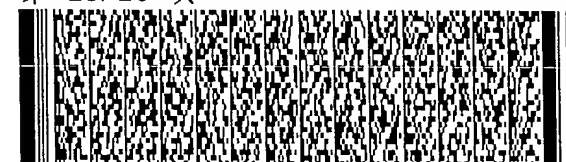
第 24/26 頁



第 24/26 頁



第 25/26 頁



第 25/26 頁

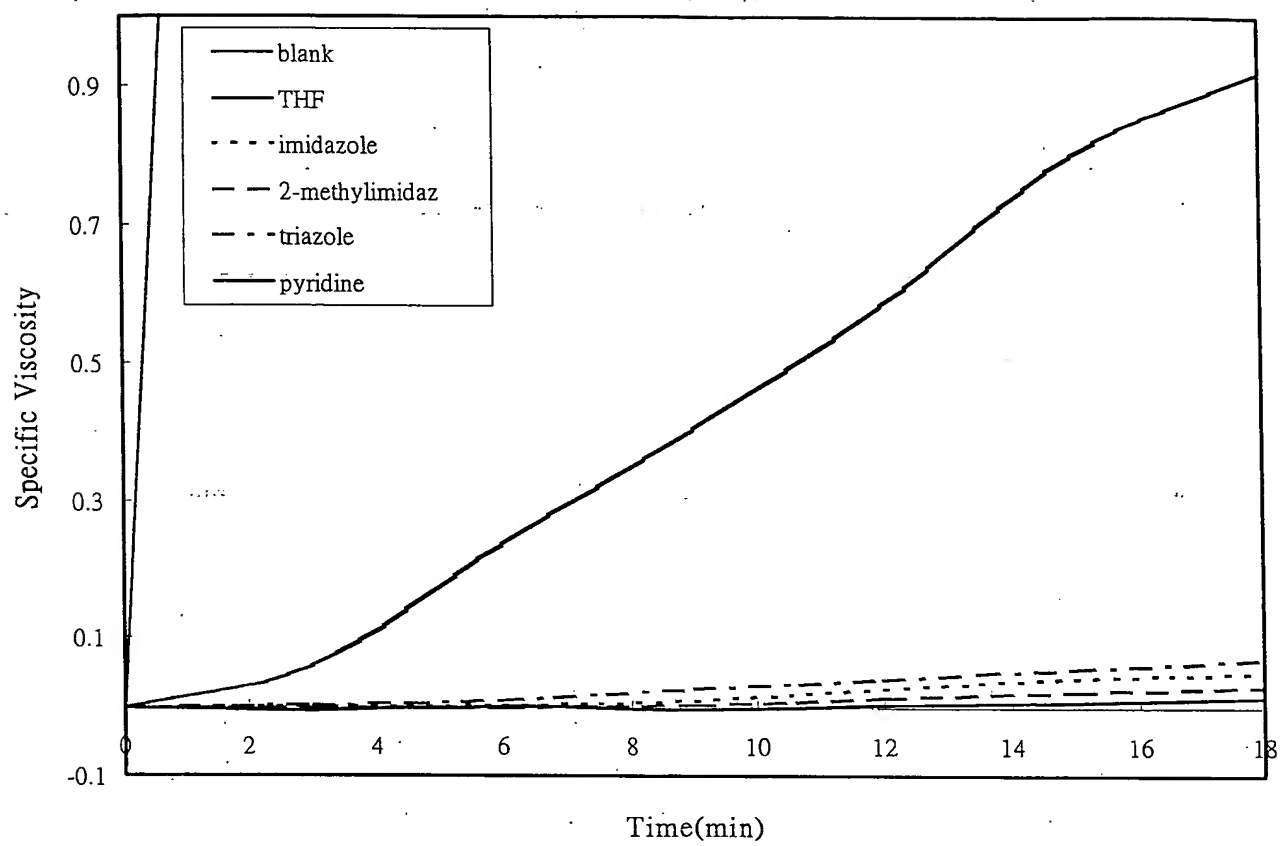


第 26/26 頁



No	EDT	Fe(III) tosylate	methanol	THF	Imidazole	2-methyl imidazole	1, 2, 4- triazole	pyridine
1	0.4	1.6	0.86					
2	0.4	1.6	0.86	0.808				
3	0.4	1.6	0.86		0.191			
4	0.4	1.6	0.86			0.231		
5	0.4	1.6	0.86				0.194	
6	0.4	1.6	0.86					0.222

附件1



附件2

	Capacity ( $\mu\text{F}$ )	100kHz ESR ( $\text{m}\Omega$ )	Leaking Current ( $\mu\text{A}$ )
實施例二	359	18	14.8
實施例三	360	18	15.6
實施例四	356	16	49.1
實施例五	355	24	10.8
比較例一	334	68	84.1
比較例二	ND*	ND	—

\*ND: 無法測得